

スピネル型結晶およびトリジマイト類似構造をもつ 結晶の振動分光学的研究

著者	白井 宏
号	866
発行年	1984
URL	http://hdl.handle.net/10097/24611

氏名・(本籍)	しら い ひろし 白 井 宏
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理博第 8 6 6 号
学位授与年月日	昭 和 59 年 3 月 27 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研 究 科 専 攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 化学専攻
学 位 論 文 題 目	スピネル型結晶およびトリジマイト類似構造をもつ結晶の振 動分光学的研究
論文審査委員	(主 査) 教 授 中 川 一 朗 教 授 伊 藤 光 男 教 授 武 居 文 彦 助 教 授 國 分 泷

論 文 目 次

第 1 章 序 論

第 2 章 結晶の偏光ラマンスペクトルと偏光赤外反射スペクトルの測定法，および光学活性格 子振動の解析法

第 3 章 スピネル酸化物の赤外，ラマンスペクトルと格子振動

第 4 章 BaZnGeO_4 のラマン散乱と相転移

第 5 章 BaZnGeO_4 (III相)の偏光赤外反射スペクトル

第 6 章 総 括

付録 BaZnGeO_4 (I 相)の格子振動解析

論文内容要旨

第1章 序 論

結晶の格子振動の観測によって、結晶内の原子間相互作用に関する情報を得ることができる。

また、相転移に伴い、結晶内の力場は変化するため、振動スペクトルの測定から、相転移による結晶構造の変化についての知見を得ることができる。

単結晶のラマン散乱、赤外スペクトルでは、結晶内の波数ベクトル $k \approx 0$ の格子振動を観測することができるが、イオン性をもつ結晶では極性格子振動モードは横波光学格子振動(TO 振動)と縦波光学格子振動(LO 振動)に分裂し、これらを別々に観測するためには、赤外反射スペクトルの測定が必要となる。

本研究では AB_2O_4 型の複酸化物であるスピネル型結晶と、トリジマイト類似構造をもち逐次相転移をする $BaZnGeO_4$ 結晶について、振動スペクトルの立場から、研究を行う。

スピネル型結晶は、酸素原子がつくる立方最密充填構造を骨格としており、イオン結晶と考えられるが、イオン間に働くクーロン力の効果により極性モードが TO-LO 分裂をおこすために、測定、解析が複雑になる。このため、振動スペクトルの立場からの十分な研究が今までなされていない。

一方、 $BaZnGeO_4$ 結晶は、 GeO_4 , ZnO_4 四面体のつくるトリジマイト類似の 3 次元網目構造を骨格としている。この結晶は、最近単結晶の育成に成功し、X 線回折、誘電率測定などの測定が行われた結果、超格子構造の変化を伴う逐次相転移がおきることが判明した。しかし、今までラマン散乱、赤外反射などの分光学的測定はなされていない。

本研究では、これらの結晶の赤外反射スペクトルと偏光ラマンスペクトルを、低波数領域に重点を置いて研究し、得られた振動スペクトルの解釈を通して、結晶内のイオン間相互作用に関する知見を得、 $BaZnGeO_4$ 結晶については、振動スペクトルの立場から、この逐次相転移の機構の解明を試みることを目的とする。

第2章 結晶の偏光ラマンスペクトルと偏光赤外反射スペクトルの測定法、および光学活性格子振動の解析法

本章では、本研究を通して用いるラマンスペクトルと赤外スペクトルの測定法、および波数ベクトル $k = 0$ 、すなわち光学活性格子振動の基準振動解析法を述べた。

結晶振動を研究するためには、いうまでもなくその基準振動モードを測定することが、まず重要である。結晶の対称性にもとづいて分類されたラマン活性な基準振動モードを観測するためには、偏光ラマンスペクトルの測定が必要である。これは、結晶の主軸に対して、入射光の結晶内での進行方向と偏光方向および観測するラマン散乱光の結晶内での進行方向と偏光方向を指定することにより、行うことができる。イオン性をもつ結晶の極性振動モードは、イオン間に働くクーロン力により TO 振動と LO 振動に分裂するために、赤外反射スペクトルの測定

が必要である。測定した反射率のスペクトルを、Kramers-Kronig 関係式、減衰振動子モデルにもとづいて解釈することにより、誘電率の分散スペクトルを得、TO 振動数と LO 振動数を求めることができる。

光学活性な格子振動の基準振動解析は、結晶内力場が短距離力のみにより構成されている場合と、イオン結晶のようにクーロン力の寄与がさらにある場合とについて、述べた。

クーロン力の寄与がある場合は、イオンを荷電した剛体とみなし、結晶格子の短距離の中心的な斥力と遠距離のクーロン引力のバランスの上に成り立っているとする、剛体イオンモデルにもとづく計算法を述べた。

第 3 章 スピネル酸化物の赤外、ラマンスペクトルと格子振動

立方相構造をもち遷移金属イオンを含む 4 種のスピネル型酸化物結晶 CoAl_2O_4 , $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_2\text{O}_4$, ZnFe_2O_4 , MnFe_2O_4 の赤外反射スペクトルを測定し、極性モード (F_{1u}) の TO 振動数と LO 振動数を求めた。TO 振動数と LO 振動数の分裂幅は、イオン性の尺度である。 $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ の TO-LO 分裂幅は、他の 3 種の結晶に比べて小さく、 $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ は他の 3 種の結晶よりもイオン性が小さいことがわかった。

CoAl_2O_4 と $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ については、単結晶偏光ラマンスペクトルを測定し、ラマン活性モードの振動数を求めた。

以上のようにして求めた実測基準振動数を用いて CoAl_2O_4 と $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ について、遠距離力にクーロン力、短距離力に中心力を仮定した剛体イオンモデルにもとづく光学活性格子振動解析を行った。その結果、基準振動数、TO-LO 分裂幅ともに実測値がよく説明された。

CoAl_2O_4 の場合、最小二乗法により決定した力の定数において CoO_4 四面体の $\text{Co}^{\text{II}}-\text{O}$ 間距離は AlO_6 八面体の $\text{Al}^{\text{III}}-\text{O}$ 間距離よりも少し長いにもかかわらず、 $\text{Co}^{\text{II}}-\text{O}$ の 2 次のポテンシャル定数の値は、 $\text{Al}^{\text{III}}-\text{O}$ の 2 次のポテンシャル定数の値よりも大きいという結果になる。X 線回折による電子密度分布の研究から、 $\text{Co}^{\text{II}}-\text{O}$ 結合にはいくらかの共有結合性があることが示されており、この事実は本研究の結果と一致する。

この計算により、剛体イオンモデルは、本研究で用いたスピネル型結晶のような遷移金属イオンを含む複酸化物に、妥当なモデルとして適用できることがわかった。

第 4 章 BaZnGeO_4 のラマン散乱と相転移

BaZnGeO_4 結晶では、 1000°C から -160°C の温度範囲で、最高温相 (I 相) を原型相とする超格子構造の変化を伴う逐次相転移がおき、5 つの相 (I, II, III, IV, V 相) が知られている。この結晶について、低波数領域を中心とした偏光ラマンスペクトルの 440°C から -241°C までの温度変化を、はじめて測定した。

その結果、従来必ずしも存在が明確でなかった IV-V 相転移に関して、 100cm^{-1} 以下の低波数領域を中心としたラマンスペクトルに、温度履歴を伴う不連続な温度変化が観測され、1 次相

転移であることがはっきりした。温度降下過程より求められたIV→V相転移温度は約 -100°C であり、温度上昇過程より求められたV→IV相転移温度は約 -85°C である。

III-IV相転移に伴うラマンスペクトルの変化は観測されなかった。このことは2次相転移を示唆し、またIII-IV相転移における結晶構造の変化は、微小であると考えられる。

II-III相転移は、従来の研究から2次相転移と考えられていたが、本研究ではII-III相転移に伴う連続的なラマンスペクトル変化が観測され、従来の研究の結論と一致した。また、II相のスペクトルはIII相のスペクトルに比べて単純である。これは、III相がII相を基本構造とする超格子構造をもつために、III相のスペクトルが複雑になることによると考えられる。

測定した全温度範囲を通して、全体称モードを観測する配置で、 800cm^{-1} 付近と 400cm^{-1} 付近に、それぞれ GeO_4 四面体、 ZnO_4 四面体の全対称伸縮振動と帰属される強いバンドが観測された。また、低波数の $60\sim 80\text{cm}^{-1}$ 付近には、Baイオンの並進変化が寄与する並進的格子振動と帰属されるバンドが観測された。このことは、付録において行った。I相の構造(空間群 D_6^h)に基づく格子振動解析によって確認される。そのあらましは次の通りである。

300cm^{-1} 以下の低波数領域においては、主として 6ZnGeO_4 単位の回転的格子振動と並進的格子振動が期待される。この波数領域に期待される格子振動モードについての知見をさらに得るために、この結晶の原型相であるI相の光学活性格子振動の基準振動計算を試みた。用いた結晶内力場は、網目構造内については原子価力場を仮定し、Baイオンとこれに配位する網目構造の酸素原子との間に中心力を仮定した。

計算の結果、 100cm^{-1} より低波数の領域において、Baイオンと 2ZnGeO_4 単位の関与する並進的格子振動モードが明確に示され、実測振動数との対応が付き、定性的に予想されていた並進的格子振動モードの帰属を、格子力学的に確認することができた。

第5章 BaZnGeO₄ (III相)の偏光赤外反射スペクトル

BaZnGeO₄のII相、III相における極性モード(A , E_1)はラマン活性であるが、 E_1 のTO振動とLO振動を分離して別々に観測することは、この結晶の対称性から、原理的に不可能である。また、 A のLO振動を測定することは、結晶の主軸にそって切断した結晶では不可能である。このため、BaZnGeO₄の極性モードのTO振動とLO振動を分離して観測する目的で、III相(室温相)の偏光赤外反射スペクトルを測定した。

測定したスペクトルは、全体的に付加的な構造がなく単純な構造であり、むしろII相の偏光ラマンスペクトルによく対応する。

偏光赤外反射測定の結果、偏光ラマン測定では区別できなかった E_1 のTO振動とLO振動を分離して別々に観測することができ、 E_1 の偏光ラマンスペクトルにおいて、 $700\sim 800\text{cm}^{-1}$ の波数領域に観測される GeO_4 四面体の伸縮振動と帰属されるバンドについては、赤外測定結果との対比により、TOモードとLOモードの区別ができた。また、 $A(\text{LO})$ モードを、偏光赤外反射測定により、観測することができた。

第6章 総 括

本研究により得られた注目すべき知見をまとめると、

- (1) 遷移金属イオンを含む4種のスピネル型酸化物結晶について、極性モードのTO振動数とLO振動数を決定した結果、TO-LO分裂幅の比較から、 $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ は他の3種の結晶に比べてイオン性が小さいことがわかった。また剛体イオンモデルにもとづく格子振動解析の結果から、 CoAl_2O_4 の CoO_4 四面体の Co-O 結合がいぐらかの共有結合性をもつことがわかった。
- (2) BaZnGeO_4 結晶についての偏光ラマンスペクトルの結果から、従来必ずしも存在が明確でなかったIV-V相転移について、1次相転移であることが明らかになり、II-III相転移については、この相転移に伴う連続的なスペクトル変化が観測され、2次相転移であるという従来の結論と一致した。
- (3) BaZnGeO_4 の極性モードについては、単結晶偏光赤外反射スペクトルにより、 E_g のTO振動とLO振動を分離して観測することができ、またAのLO振動も観測することができた。

論文審査の結果の要旨

白井宏提出の論文は、ラマン散乱と遠赤外分光法を用いて、スピネル型結晶とトリジマイト類似構造をもつ結晶の格子振動とくに低波数振動について研究を行なったもので、実験的に得られた光学活性振動数に基づき、結晶内のイオン間相互作用を明らかにすると共に、逐次相転移を示す結晶については、その相転移の性質に関する重要な知見を得たものである。

大別して二つの部分より成る。先ず、スピネル酸化物の赤外、ラマンスペクトルと格子振動の研究において、立方相構造を持ち遷移金属イオンを含む4種のスピネル型酸化物結晶 CoAl_2O_4 , $\text{Co}^{11}\text{Co}^{12}\text{O}_4$, ZnFe_2O_4 , MnFe_2O_4 の赤外反射スペクトルを測定し、極性モード (F_{1u}) の横波 (TO) 振動数と縦波 (LO) 振動数を得た。TO, LO 振動数の分裂幅はイオン性の尺度であるが、 $\text{Co}^{11}\text{Co}^{12}\text{O}_4$ の TO-LO 分裂幅が他の3種に比べて小さく、イオン性が少ないことを示した。実測振動数を用いて、剛体イオンモデルに基づく光学活性格子振動解析を行なった結果、このモデルにより振動数ならびに TO-LO 分裂幅共に、実測値がよく説明されることを示している。

本研究のもう一つの重要な成果は、 BaZnGeO_4 結晶の相転移に関する研究である。この結晶では、 1000°C から -160°C の温度範囲で最高温相 (I 相) を原型相とする超格子構造の変化を伴う逐次転移がおき、5つの相が知られている (I \rightarrow V 相)。この結晶の低波数領域を中心とした偏光ラマンスペクトルの 440°C から -241°C までの範囲での温度変化をはじめて測定した。その結果、従来必ずしも存在が明確でなかった IV \rightarrow V 相転移に関して、低波数ラマンスペクトルに温度履歴が伴う不連続な温度変化が観測され、1次相転移であることを明らかにしている。III \rightarrow IV 相転移に伴うスペクトル変化は殆ど観測されず、この相転移における結晶構造の変化は微少であると結論し、また、II \rightarrow III 相転移では連続的なスペクトル変化を観測し、従来の研究の結論である2次相転移ということを確認している。さらに、II 相のスペクトルが III 相に比べて単純化していることを発見し、このことは III 相が II 相を基本構造とする超格子構造をとるためであると結論している。

なお、 BaZnGeO_4 結晶についても偏光赤外反射スペクトルの測定結果に基づき、極性モード (A_1 , E_1) について TO, LO 振動数を別個に決定している。

以上、白井宏提出の論文は、単結晶の低波数領域のスペクトルの温度依存性という困難な測定を行ない、また遠赤外反射スペクトルの結果をも併せて新しい知見を得たものである。この研究は結晶分光学の分野に大きく貢献をなしたもので、白井宏が自立して研究活動を行たうに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。

よって白井宏提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。